

**tesa Aktiengesellschaft
Hamburg**

5

Beschreibung

10

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymeren aus vinylischen Verbindungen durch Substanz- beziehungsweise Lösungsmittelpolymerisation

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymeren aus vinylischen Verbindungen durch Substanz- beziehungsweise Lösungsmittelpolymerisation.

20

Die radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren ist bekannt und umfangreich beschrieben (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2nd Edt. Vol. A21, 1992, 305ff, VCH Weinheim). Polymerisationen sind mit einer starken Wärmeentwicklung und einem Anstieg der Viskosität verbunden. Die hohen Viskositäten können zu Problemen der Vermischung und damit auch der Wärmeabfuhr und Reaktionsführung führen.

25

Polymerisationen werden im Rührkessel oder anderen Reaktoren durchgeführt, die Mischeinbauten zur Durchmischung und zur Wärmeabfuhr vorweisen (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2nd Edt. Vol. B4, 1992, 87ff, VCH Weinheim). Ein solches Verfahren kann sich jedoch bei Reaktionen, bei denen viel Reaktionswärme zu- oder abgeführt werden muss, als schwer durchführbar erweisen. Dies gilt in besonderer Weise, wenn der Anteil an Lösemitteln gering ist oder eine Polymerisation sogar gänzlich in Abwesenheit von Lösemitteln durchgeführt wird.

30

35

Des weiteren sind Reaktoren bekannt, die mit statischen Misch- und Kühleinrichtungen querschnittsfüllend ausgerüstet sind. Diese sogenannten statischen Reaktoren werden zur Verringerung der Viskositätsänderung im Reaktor auch als Schlaufenreaktoren betrieben, das heißt, ein Teil der Polymerisatlösung wird mit dem Zulauf gemischt, während ein anderer Teil dem Reaktor entnommen wird und in einem nachgeschalteten

Rohrreaktor als Pfropfenströmung weiter auspolymerisiert wird. Derartige Reaktoren sind beispielsweise in der EP 0 755 945 A1 beschrieben.

Eine Vereinfachung dieses Verfahrens besteht in der Polymerisation in einem Spiralschlangen-Wärmeaustauscher (DE 199 15 916 A1), bei dem das Rohrvolumen am Gesamt volumen des Reaktors in der Regel 10 % nicht übersteigt. Nachteilig ist die Notwendigkeit hoher Drücke und Vermischungsprobleme bei hoher Viskosität.

Weiterhin ist bekannt, Polymerisationen in einem Einschnecken- oder Doppelschneckenextruder durchzuführen, was zu Vorteilen bei hoher Viskosität führt, beispielsweise beschrieben in US 4,619,979 A. Dieses Verfahren führt jedoch zu Polymeren mit einem relativ hohen Gelanteil von zum Teil 55 %. Nachteilig ist außerdem die geringere spezifische Kühlfläche im Vergleich zu der, die beispielsweise Rohrbündelreaktoren (EP 0 752 268 A1) aufweisen, wodurch die Raum-Zeit-Ausbeute limitiert wird.

Planetwalzenextruder sind seit längerer Zeit bekannt und fanden zuerst Einsatz in der Verarbeitung von Thermoplasten wie zum Beispiel PVC, wo sie hauptsächlich zum Beschicken der Folgeeinheiten wie zum Beispiel Kalandern oder Walzwerke verwendet werden. Durch ihren Vorteil der großen Oberflächenerneuerung für Material- und Wärmeaustausch, mit dem sich die über Friktion eingebrachte Energie rasch und effektiv abführen lässt, sowie der geringen Verweilzeit und des engen Verweilzeitspektrums hat sich ihr Einsatzgebiet in letzter Zeit unter anderem auch auf Misch- und Compoundierprozesse erweitert, die eine besonders temperaturkontrollierte Fahrweise erfordern.

Planetwalzenextruder gibt es je nach Hersteller in verschiedenen Ausführungen und Größen. Je nach gewünschter Durchsatzleistung liegen die Durchmesser der Walzenzylinder typischerweise zwischen 70 mm und 400 mm.

Planetwalzenextruder in bisher bekannter Ausführung haben in der Regel einen Füllteil und einen Prozessteil, in dem das Aufschmelzen, Kühlen, Mischen oder Compoundieren erfolgt.

Der Füllteil besteht aus einer Förderschnecke, auf die sämtliche Feststoffkomponenten kontinuierlich dosiert werden. Die Förderschnecke übergibt das Material dann dem Prozessteil. Es gibt aber auch Ausführungsformen ohne Schneckenteil, bei denen der Planetwalzenextruder vertikal steht und das Material direkt zwischen Zentral- und Planeten- spindeln aufgegeben wird.

- Der Prozessteil besteht aus einem oder mehreren hintereinander geschalteten Walzenzylindern, innerhalb derer sich eine angetriebene Zentralspindel und die sogenannten Planetenspindeln befinden. Walzenteile, Zentralspindel und Planetenspindeln weisen
- 5 eine Schrägverzahnung auf, die für den Materialtransport innerhalb des Prozessteils des Planetwalzenextruders sorgen. Die Planetenspindeln werden über Zahneingriff von der Zentralspindel angetrieben. Die Drehzahl der Zentralspindel und damit die Umlaufgeschwindigkeit der Planetenspindeln können variiert werden und sind damit ein wichtiger Parameter zur Steuerung der Prozesse.
- 10 Die Materialien werden zwischen Zentral- und Planetenspindeln beziehungsweise zwischen Planetenspindeln und Schrägverzahnung des Walzenteils so umgewälzt, so dass eine intensive Stoffvermischung beziehungsweise ein effektiver Wärmeaustausch zwischen den Oberflächen der Spindeln und den Walzenzylindern erfolgt.
- 15 Die Anzahl der in jedem Walzenzylinder umlaufenden Planetenspindeln kann ausgewählt und somit den Erfordernissen des Prozesses angepasst werden. Die Spindelanzahl beeinflusst das freie Volumen innerhalb des Planetwalzenextruders, die Verweilzeit des Materials im Prozess und bestimmt zudem die Flächengröße für den Wärme- und Materialaustausch. Bei konstantem Walzenzylinderdurchmesser lässt sich in der Regel mit
- 20 größerer Spindelanzahl eine bessere Mischwirkung beziehungsweise ein größerer Produktdurchsatz erzielen. Allerdings ist die mittlere Verweilzeit des Materials bei dieser Fahrweise geringer, was bei der Durchführung von verweilzeitorientierenden Prozessen zu berücksichtigen ist. Es gilt also, die Bestückung des Prozessteils den Erfordernissen des Prozesses im Hinblick auf thermodynamischen Erfordernisse, Effizienz und Produkt-
- 25 qualität anzupassen.
- Die maximale Anzahl an Planetenspindeln, die sich zwischen Zentralspindel und Walzenzylinder einbauen lässt, ist abhängig vom Durchmesser des Walzenzylinders und vom Durchmesser der verwendeten Planetenspindeln. Bei Verwendung größerer Wal-
- 30 zendurchmesser, wie sie zum Erzielen von Durchsatzraten im Produktionsmaßstab notwendig sind, beziehungsweise kleinerer Durchmesser für die Planetenspindeln können die Walzenzylinder mit einer größeren Anzahl an Planetenspindeln bestückt werden. Typischerweise werden bei einem Walzendurchmesser von $D = 70$ mm bis zu sieben Planetenspindeln verwendet, während bei einem Walzendurchmesser von $D = 200$ mm

zum Beispiel zehn und bei einem Walzendurchmesser von $D = 400$ mm beispielsweise 24 Planetenspindeln verwendet werden können.

Es gibt verschiedene Ausführungsform an Planetenspindeln, die dem jeweiligen Prozessfortschritt angepasst werden. So kann es vorteilhaft sein, Planetenspindeln einzusetzen, die über ihren Umfang Unterbrechungen aufweisen und damit die eigentlich strenge Fördercharakteristik der Schrägverzahnung unterbrechen. Durch den Einsatz dieser Spindelart in einem oder mehreren Walzenzylinder kommt es zu einer erhöhten axialen Quervermischung, mit der sich die Breite der Molekulargewichtsverteilung verringern und das Polymerisat an die Anforderungen anpassen lassen.

In diesem Zusammenhang wird auf die Patentanmeldungen beziehungsweise das Gebrauchsmuster DE 196 31 182 A1, DE 94 21 955 U1, DE 195 34 813 A1, DE 195 18 255 A1, DE 44 33 487 A1 verwiesen, die eine Übersicht zum Stande der Technik auf dem Gebiete der Planetwalzenextruder darstellen.

So wird darüber hinaus in DE 39 08 415 A1 die Verarbeitung von Gummimischungen beziehungsweise gummiähnlichen Mischungen mittels Planetwalzenextruder beschrieben. Vorbatche oder Fertigmischungen werden zum Zwecke einer Weiterverarbeitung auf Folgeeinrichtungen auf einem Planetwalzenextruder mastiziert und plastifiziert. Ebenfalls ist die Herstellung von Fertigmischungen im Planetwalzenextruder beschrieben. Hierbei werden zu den Gummivormischungen Vulkanisationssysteme und andere Komponenten zudosiert.

In der DE 297 10 235 U1 wird eine Vorrichtung zum Plastifizieren von Kunststoffmaterial offenbart, die aus mindestens zwei Planetwalzenextrudern in paralleler Anordnung besteht. Die Planetwalzenextruder speisen eine gemeinsame Austragsstufe, die ihrerseits ein Einschneckenextruder, ein Zwischenschneckenextruder oder eine Zahnrادpumpe sein kann. Zwischen den Planetwalzenextrudern und der Austragsstufe kann weiterhin eine Entgasungseinheit geschaltet sein, die vorzugsweise aus einem mit Vakuum beaufschlagten Fallschacht besteht.

Auch in der US 3,825,236 A wird die Verwendung eines Planetwalzenextruders gezeigt, wobei sich dieser innerhalb eines Einschneckenextruders befindet. In der DE 23 03 366 A1 wird eine extrusionsfähige Masse aus thermoplastischem oder duroplastischem

Kunststoff in Schneckenstrangpressen mit Planetwalzen hergestellt, wobei der als Granulat oder als Pulver vorliegende Kunststoff nach dem Stopfen im Bereich der Planetenwalzen mastiziert und plastifiziert sowie bis auf Extrusionsdruck verdichtet wird. Als erfindungswesentlich wird dabei beansprucht, dass der gestopfte Kunststoff bis zur Bildung von Festkörpern vorverdichtet, anschließend im Einzugsbereich der Planetenwalzen unter Druckabbau zerkleinert sowie mastiziert, plastifiziert sowie bis auf Extrusionsdruck verdichtet wird.

Aus der DE 198 06 609 A1 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen lösungsmittelfreien und mastikationsfreien Herstellung von Selbstklebmassen auf Basis von nicht-thermoplastischen Elastomeren in einem kontinuierlich arbeitenden Planetwalzenextruder mit einem Füll- und einem Compoundierteil bekannt, wobei das Compoundierteil des Planetwalzenextruders zumindest von einem Walzenzylinder gebildet wird.

Das Verfahren setzt sich aus den folgenden Schritten zusammen:

- a) Aufgabe der Festkomponenten der Selbstklebmasse wie Elastomere und Harze in den Füllteil des Planetwalzenextruders, gegebenenfalls Aufgabe von Füllstoffen, Farbstoffen und/oder Vernetzern,
- b) Übergabe der Festkomponenten der Selbstklebmasse aus dem Füllteil in den Compoundierteil,
- c) Zugabe der Flüssigkomponenten der Selbstklebmasse wie Weichmacher, Vernetzer und/oder weiterer klebrig machender Harze in den Compoundierteil,
- d) Herstellung einer homogenen Selbstklebmasse im Compoundierteil und
- e) Austragen der Selbstklebmasse.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation von Vinylmonomeren zu Vinylpolymeren zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht oder zumindest nicht in dem Umfang aufweist.

30

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren, wie es im Hauptanspruch niedergelegt ist. Gegenstand der Unteransprüche sind dabei vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens.

35

Demgemäss betrifft die Erfindung ein Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation von Vinylmonomeren zu Vinylpolymeren, wobei die Polymerisation in einem Planetwalzenextruder erfolgt.

- 5 In einer ersten vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens werden dabei Vinylpolymere erzeugt, die Molekulargewichte M_w von mehr als 400.000 g/mol und/oder Polydispersitäten (M_w/M_n) von größer 5 aufweisen.

Weiter bevorzugt ist, wenn die Polymerisation ohne Zugabe von Lösungsmittel erfolgt.

10

Eine weitere vorteilhafte Variante des erfindungsgemässen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass die Polymerisation

15

- a.) in einem hydraulisch gefüllten Planetwalzenextruder erfolgt,
 - b.) durch thermisch induzierten Zerfall von radikalbildenden Initiatoren durchgeführt wird,
 - c.) in Anwesenheit von 0 bis 25 Gew.-% eines Lösemittels erfolgt, bezogen auf die Vinylmonomeren, und
 - d.) in Anwesenheit von Harz oder Plastifizierungsmitteln in Anteilen von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt in Anteilen von 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in
- 20 Anteilen von 0 bis 5 Gew.-% durchgeführt wird.

20

Für das erfindungsgemässe Verfahren wird der Planetwalzenextruder bevorzugt so betrieben, dass er mit der Reaktionsmischung vollständig gefüllt ist. Aufgrund dieser sogenannten hydraulischen Füllung ist es möglich, den Reaktionsraum frei von die Polymerisation behindernden Sauerstoff zu halten sowie bei gegebenen Volumenstrom die mittlere Verweilzeit gegenüber einer Teilfüllung zu erhöhen. Beides dient der bestmöglichen Ausnutzung der Verfahrenslänge. Eine Inertisierung des Reaktionsvolumens ist jedoch auch durch Spülen mit Inertgas, beispielsweise Stickstoff, möglich. Am vorteilhaftesten für das Ansprungsverhalten der Reaktion ist eine zuverige Inertisierung mit Stickstoff und durch das Befüllen mit der Reaktionsmischung eine hydraulische Füllung des Reaktors zu erzielen.

25

30

Für die Zugabe der Reaktionsmischung bedeutet das, dass der Planetwalzenextruder ohne das sonst übliche Füllteil - also ohne die der Zentralspindel vorgeschaltete Ein-

35

schnecke - sondern ausschließlich mit dem oben genannten Prozessteil betrieben wird. Eine mögliche Ausführungsform dazu ist, dass die mit der Zentralspindel gekoppelte Einschnecke beispielsweise durch einen metallischen Schaft (1) gemäß Figur 1 zwischen Getriebe und Zentralspindel ersetzt wird, an dessen Ende sich eine Gleitringdichtung (2) befindet, die den Eingang des Prozessteils flüssigkeits- und gasdicht verschließt.

Die Zugabe der Reaktionsmischung erfolgt dann kontinuierlich über eine Bohrung (3) am Anfang des ersten Walzenzylinders direkt auf die Zentralspindel beziehungsweise auf die umlaufenden Planetenspindeln (9a bis 9c).

Die Monomeren können sowohl einzeln wie auch als Mischung dem Polymerisationsreaktor kontinuierlich zudosiert werden. Eine geringere Komplexität wird erreicht, wenn aus den Monomeren eine Vormischung hergestellt wird, die mittels Evakuierung beziehungsweise Durchleiten von Stickstoff beziehungsweise einer Kombination hieraus vom Sauerstoff befreit und dann dem Planetwalzenextruder zugeführt wird. Eine Vormischung von Monomeren ist in jedem Fall erforderlich, wenn eines oder mehrere der eingesetzten Monomere in fester Form vorliegt und es nicht in geschmolzener Form dem Polymerisationsreaktor zugeführt werden kann.

Bei Verwendung eines Planetwalzenextruders, der aus mehreren hintereinander geschalteten Walzenzylindern (7a bis 7c) besteht, können über Bohrungen (4 und 5) in den Verbindungsflanschen der Walzenzylinder weitere Stoffe wie Initiatoren oder Initiatorengemische, geschmolzene Harze, Weichharze, Lösemittel, Kettenübertragungsmittel oder andere mit einer Klebmasse verträgliche Plastifizierungsmittel wie Weichmacher oder Öle zum Polymerisationsprozess zugegeben werden.

Mit der Nachdosierung von geeigneten Initiatoren oder Initiatorengemischen lassen sich hohe Umsätze erzielen, ohne dass gleichzeitig durch hohe Primärradikalkonzentration geringe Molekulargewichte oder Vergelungen des Polymers induziert werden.

Mit der erfindungsgemäßen Zugabe von Harzen oder Plastifizierungsmitteln lässt sich die Viskosität der Reaktionsmischung und damit die Reaktionsgeschwindigkeit soweit absenken, dass die bei Substanzpolymerisationen, also bei Polymerisationen ohne Lösemittel, verstärkt auftretenden Vergelungstendenzen im Polymerisat aufgrund hoher Viskositäten (Geleffekt) verhindert werden können. Durch die effiziente Mischwirkung des

Planetwalzenextruders in Kombination mit seiner extrem hohen Wärmeaustauschfläche, wird selbst bei Substanzpolymerisationen, d.h. bei Reaktionen ohne Lösemittel, die Reaktionsmischung so gut vermischt, dass die Vergelungstendenzen im Gegensatz zum Stand der Technik wesentlich vermindert wird.

- 5 Der Wärmeaustausch erfolgt über Zentralspindel (8) und Walzenzylinder (7a bis 7c), die dazu über Heiz-/Kühlgeräte mit Temperiermedium betrieben werden (12 bis 18). Auf eine den Reaktionsfortschritt berücksichtigende Temperaturführung und damit auf die Konzentration an Primärradikalen ist zu achten. So sollten hohe Primärradikalkonzentration nicht unmittelbar zum oder nach Polymerisationsstart erzeugt werden, damit einerseits
- 10 hohe Molekulargewichte erhalten, und zum anderen Vergelungstendenzen des Polymers vermieden werden. Um eine große Bandbreite an Rezepturen fahren sowie die Eigenschaften der Polymerisate gezielt einstellen zu können, ist eine flexible Temperaturführung notwendig; daher ist es vorteilhaft, für die Zentralspindel und die Walzenzylinder separate Temperierkreise einzusetzen und die Walzenzylinder zudem mit mehr als einem
- 15 Temperierkreis auszurüsten.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird als Temperiermedium aus thermodynamischen Gründen Wasser beziehungsweise Druckwasser bevorzugt, ist aber nicht hierauf beschränkt.

20

- In einer vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens wird die Mischung der Vinylmonomeren vor Eintritt in den Planetwalzenextruder auf Temperaturen von mehr als 50 °C, vorzugsweise auf Temperaturen über 70 °C und besonders bevorzugt auf Temperaturen von mehr als 85 °C vorgewärmt, um einen raschen Reaktionsbeginn zu gewährleisten und eine gute Ausnutzung der Reaktorverfahrenslänge sicherzustellen. Die Höhe
- 25 der Vorwärmtemperatur hängt vom jeweilig gewählten Initiatorsystem ab und sollte so gewählt werden, dass es nicht bereits außerhalb des Reaktors zur einer Polymerisation kommt, die zu einem Verstopfen der Zuführeinrichtungen führt.

- 30 Weiter vorzugsweise werden flüssige Initiatoren gekühlt und erst unmittelbar vor Eintritt des Monomerstroms in den Planetwalzenextruder den Vinylmonomeren zugegeben, wobei die Initiatoren mittels geeigneter Mischsysteme kontinuierlich hierin verteilt werden. Geeignete Mischsysteme sind zum Beispiel konventionelle Statische Mischer, sogenannte Mikromischer oder übliche dynamische Mischer mit geringem Eintrag an Scherenergie. Von festen Initiatoren werden vorzugsweise konzentrierte Lösungen in einem
- 35

Monomer beziehungsweise in einer Monomerenmischung hergestellt, die zur besseren Stabilisierung gekühlt in einer Vorlage gehalten werden. Diese in Monomeren gelösten Initiatoren werden dann dem Hauptstrom von Monomeren unmittelbar vor Eintritt in den Planetwalzenextruder zugemischt, wobei für die Auswahl der Mischsysteme das oben
5 Gesagte gilt.

Es existieren mehrere vorteilhafte Verfahrensvarianten, mit denen der Planetwalzenextruder betrieben wird.

10

Zunächst können Zentralspindel und Planetenspindeln entgegen der durch die Schrägverzahnung üblicherweise induzierten Materialförderrichtung drehen, wobei die Förderung des Reaktionsgemisches innerhalb des Planetwalzenextruders mittels der bevorzugten Speisepumpe für die Vinylmonomeren erfolgt. Diese Vorgehensweise ist bevorzugt geeignet, wenn die hergestellten Polymere nur geringe Viskositäten aufweisen, so dass die innerhalb des Planetwalzenextruders auftretenden Druckverluste sowie die durch die Spindelrotationen induzierte Rückwärtsförderung des Materials in Richtung Eduktzugabe durch die bevorzugte Speisepumpe überwunden werden können. Als Beispiel hierfür seien Polymerisate mit geringen Polymerisationsgraden, mit Anteilen an
15 Lösemitteln oder Plastifizierungsmitteln sowie Polymerisate aus Reaktionen genannt, die nicht zu hohen Umsätzen geführt werden. Letztere Polymere werden allgemein als Prepolymere bezeichnet. Der nicht von den Spindeln unterstützte Stofftransport in Richtung Austrittsöffnung des Planetwalzenextruders bewirkt eine hydraulische Füllung des Reaktionsraums mit Monomer beziehungsweise Polymer während der gesamten Reaktionsphase und erhöht gegenüber einer Teilfüllung die mittlere Verweilzeit der Reaktionsmischung innerhalb des Aggregats.

Des weiteren können Zentralspindel und Planetenspindeln in gleicher Richtung wie die durch die Schrägverzahnung üblicherweise induzierte Materialförderrichtung drehen. Diese Vorgehensweise kommt zur Anwendung, wenn durch hohe Polymerisationsgrade beziehungsweise hohe Umsätze oder durch vollständige Abwesenheit von Lösemitteln oder Plastifizierungsmitteln so hohe Viskositäten im Polymerisationsreaktor auftreten, dass die damit verbundenen Druckverluste nicht mehr durch die Speisepumpe der Edukte überwunden werden können, sondern der Stofftransport über die Rotation der schrägverzahnten Spindeln erzwungen werden muss. Die erfindungsgemäß bevorzugte
30 hydraulische Füllung des Reaktionsraums mit Reaktionsmischung lässt sich bei dieser

Vorgehensweise dann dadurch erreichen, dass die Produktaustrittsöffnung des Planetwalzenextruders höher liegt als die Zugabeöffnung für die flüssigen Edukte. Dies lässt sich am einfachsten mittels eines Rohres (10) erreichen, das an die Austrittsöffnung des Planetwalzenextruders (6) montiert ist und dessen Auslauf (11) oberhalb der maximalen
5 Produktfüllhöhe innerhalb des Planetwalzenextruders liegt. Aber auch eine schräge beziehungsweise senkrechte Aufstellung des Planetwalzenextruders sind dafür möglich.

Weiter vorzugsweise werden stromab der Verfahrenslänge des Planetwalzenextruders
10 an mindestens einer Stelle weitere Initiatoren beziehungsweise Initiatorenmischungen zugegeben.

Für die Polymerisation sind – wie bereits ausgeführt - Initiatoren erforderlich.
In einer vorteilhaften Ausführungsform weisen die Initiatoren zum Starten der Reaktion
15 Halbwertszeiten von 10 Stunden bei Temperaturen kleiner 120 °C auf und sind gewählt aus der Gruppe der Azo-Initiatoren, der Gruppe der organischen Peroxide oder aus Gemischen von Initiatoren der genannten Gruppen, bevorzugt solche mit einer Vernetzungseffizienz kleiner als 20 %, insbesondere solche mit einer Vernetzungseffizienz kleiner als 10 %.

20 Die Initiatoren, die stromab der Verfahrenslänge zugegeben werden, weisen vorteilhafterweise Halbwertszeiten von 10 Stunden bei Temperaturen größer 50 °C auf und sind gewählt aus der Gruppe der Azo-Initiatoren, der Gruppe der organischen Peroxide oder aus Gemischen von Initiatoren der genannten Gruppen.

25 Als Lösemittel werden vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan, n-Heptan oder Cyclohexan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), ein und mehrwertige aliphatische Alkohole (wie beispielsweise Methanol, Ethanol, iso-Propanol, Butanol oder Butandiol), Siedegrenzenbenzin, aromatische Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol oder Gemische vorgenannter Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wässrigen Medien beziehungsweise
30 Gemischen aus organischen und wässrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt.

Des weiteren ist es vorteilhaft, wenn die Vinylmonomeren Verbindungen enthalten beziehungsweise der bereits anpolymerisierten Reaktionsmischung Verbindungen zugesetzt werden, die das Molekulargewicht während der Polymerisation mindern, sogenannte

5 Regler. Diese können aus der Gruppe der Nitroxylverbindungen, Thiole, TEMPO-Derivate, Thioester, Thiocarbonate, Alkohole, Ether, halogenierten Kohlenwasserstoffen gewählt werden und können in Anteilen von 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 1 Gew.-% bezüglich der eingesetzten Vinylmonomeren enthalten sein.

10

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden dem Reaktionsgemisch nach Reaktionsstart Flüssigharze, Harzschmelzen oder Plastifizierungsmittel in Anteilen von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise in Anteilen von 0 bis 10 Gew.-%, weiter vorzugsweise von 0 bis zu 5 Gew.-% zugegeben.

15

Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C₅-, C₉- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen.

20 Im allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polymer kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen. Auf die Darstellung des Wissensstandes im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.

25

Besonders vorteilhaft werden die Vinylmonomeren zu mehr als 30 %, vorzugsweise zu

30 mehr als 45 % zu Vinylpolymeren umgesetzt.

Des weiteren werden die Vinylpolymeren vorzugsweise von ihren flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Abtrennen der flüchtigen Bestandteile kann dabei inline zum Herstellprozess der Vinylpolymeren erfolgen.

35

Die Vinylpolymeren, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, sind hervorragend geeignet, um in einer nachgeschalteten Verfahrensstufe als Vinyl-Prepolymere zur Herstellung von druckempfindlichen, vorzugsweise lösemittelfreien und druckempfindlichen Selbsthaftklebemassen eingesetzt zu werden.

5

Vorteilhafterweise werden dazu die Vinylpolymeren beziehungsweise die Vinylpolymercompounds inline zum Herstellprozess auf bahnförmige Trägermaterialien aufgebracht, so dass daraus Selbsthaftklebebänder resultieren.

10

Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel) und M_w (Gewichtsmittel) und der Polydispersität D erfolgt durch Gelpermeationschromatographie. Als Eluent wird THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgt bei 25 °C. Als Vorsäule wird PSS-SDV, 5 μ , 10^3 Å, ID 8,0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung werden die Säulen PSS-SDV, 5 μ , 10^3 sowie 10^5 und 10^6 mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration beträgt 4 g/l, die Durchflussmenge 1,0 ml pro Minute. Es wird gegen Polystyrol-Standards gemessen.

15

20 Das Verfahren zeigt bei der kontinuierlichen Polymerisation von Vinylmonomeren zu Vinylpolymeren Vorteile, die derartig nicht vorherzusehen waren.

Überraschend wurde gefunden, dass sich die Vermischungseigenschaften im Planetwalzenextruder zusammen mit der großen spezifischen Oberfläche besonders gut auf die Polymerisation von Vinylmonomeren auswirken. Die große spezifische Oberfläche ermöglicht eine schnelle und große Wärmeabfuhr, so dass im Planetwalzenextruder schnelle exotherme Reaktionen sicher durchführbar sind. Zudem hat dieses Aggregat große Vorteile bei der Vermischung von sehr hochmolekularen Polymeren, was sich besonders auf die Herstellung von Haftklebemassen positiv auswirkt. Es wurde gefunden, dass im Planetwalzenextruder Polymerisationen in Substanz, das heißt ohne

25

30

Im folgenden soll ein besonders vorteilhaft ausgestaltetes Verfahren mittels Figuren näher erläutert werden, ohne damit die Erfindung unnötig einschränken zu wollen.

35

Es zeigen

Figur 1 eine Planetwalzenextruder-Konfiguration, die typischerweise verwendet wird,

Figur 2 das erfindungsgemäße Verfahrensschema mit einem hydraulisch gefüllten Planetwalzenextruder aus Figur 1 sowie den Zuführeinheiten für die Einsatzkomponenten und

Figur 3 das erfindungsgemäße zweistufige Verfahren einer kontinuierlichen, lösemittelfreien Polymerisation in einem Planetwalzenextruder mit nachgeschalteter Entfernung von Restmonomeren sowie Compoundierung zur einer druckempfindlichen Selbsthaftklebmasse, die danach inline einer Beschichtungseinheit zugeführt wird.

5

Figur 1 zeigt den erfindungsgemäßen Planetwalzenextruder, der aus drei hintereinander geschalteten Walzenzylindern (7a bis 7c) besteht und dessen hydraulische Füllung dadurch erreicht wird, dass dessen Prozessteil zum üblicherweise vorhandenen Füllteil mittels Gleitringdichtung gas- und flüssigkeitsdicht verschlossen wird und der Produkt-

10

auslauf (11) oberhalb der maximalen Füllhöhe innerhalb des Planetwalzenextruders angeordnet wird. (12) bis (17) zeigen beispielhaft den Wärmeaustausch über die Walzenzylinder, bei der für jeden Walzenzylinder zwei separate Heiz-/Kühlkreisläufe verwendet werden.

Der Wärmeaustausch bei der Zentralspindel erfolgt vorzugsweise über einen separaten

15

Temperierkreis (18).

Figur 2 zeigt schematisch das erfindungsgemäße Verfahrensschema mit einem hydraulisch gefüllten Planetwalzenextruder aus Figur 1 sowie den Zuführeinheiten für die

20

Einsatzkomponenten. Der besseren Übersichtlichkeit halber wird auf die Darstellung von Förderorganen, Dosier- oder Durchflussmesssystemen, Temperierungen und Stickstoffzufuhrleitungen verzichtet, da diese selbst nicht Gegenstand der Erfindung sind, sondern dafür Ausführungen in handelsüblicher Form verwendet werden können.

Bei Einsatz mehrerer Komponenten oder bei Verwendung eines festen Monomers, das in den flüssigen Monomeren löslich ist, wird in einem Monomer-Mischbehälter (1) eine Vormischung aus den Monomeren und gegebenenfalls weiterer Zusätze wie beispielsweise Kettenübertragungsmittel hergestellt, die anschließend in einen Vorratstank (2) überführt wird. Aus diesem Monomerentank (2) wird kontinuierlich der Hauptstrom an Monomeren entnommen, der in die Mischeinheit (5) gepumpt wird. Der Mischbehälter (1) und der Vorratstank (2) verfügen über eine Stickstoffversorgung, um das Monomer beziehungsweise die Monomerenmischung vom Sauerstoff zu befreien. Zudem sind sie temperierbar ausgeführt, um die Monomerenmischung adäquat vorzuwärmen.

Bei Verwendung eines festen Initiators für den Reaktionsstart wird dieser in einem Initiator-Mischbehälter (3) in einer kleinen Menge Monomer vorgelöst. Auch besteht die Möglichkeit, im Mischbehälter (3) weitere feste oder flüssige Initiatoren einzumischen, um damit einen für die Polymerisation günstigen Reaktionsverlauf zu bekommen. Der Initiator-Mischbehälter (3) und der zugehörige Vorratstank (4) verfügen über eine Stickstoffversorgung, um die monomerische Initiatorlösung frei von Sauerstoff zu halten. Wird die Reaktion mit nur einem Initiator, der zudem flüssig ist, gestartet, kann dieser auch direkt in den Initiator-Vorratstank (4) gefüllt werden, ohne eine Vormischung mit Monomer herzustellen. Initiator-Mischbehälter (3) und Vorratstank (4) verfügen vorzugsweise über eine Kühlung, um einen vorzeitigen Initiatorzerfall und damit einen vorzeitigen Reaktionsstart außerhalb des Planetwalzenextruders sicher zu vermeiden.

Die Initiatorlösung aus dem Vorratstank (4) wird kontinuierlich in die Mischeinheit (5) gefördert und dort mit dem Hauptstrom an Monomermischung aus Vorratstank (2) homogen vermischt, bevor die so hergestellte Reaktionsmischung in die erste Öffnung des Planetwalzenextruders (11a) gefördert wird. Die Konzentration an Initiator in der Reaktionsmischung lässt sich über die Konzentration der in Vorratstank (4) befindlichen Initiatorlösung und der Menge an Initiatorlösung im Verhältnis zum Hauptstrom an Monomermischung definiert einstellen beziehungsweise variieren.

Jeder der beiden Ströme aus den Vorratstanks (2 und 4) wird separat über Pumpen eingestellt und geregelt. Die Dosierströme können dabei zum Beispiel über Rückwägung der auf Wägezellen stehenden Vorratstanks oder über kontinuierliche Massedurchflussmess- und Regelsysteme, zum Beispiel nach dem Prinzip der Corioliskraft, erfolgen. Auch

volumetrische Dosierungen sind möglich, werden aber aufgrund ihrer geringeren Genauigkeit nicht bevorzugt.

Die Mischeinheit (5) sowie die nachfolgenden Leitungen sind temperierbar ausgeführt, um die Reaktionsmischung auf eine Temperatur zu erwärmen, die in der Nähe des Temperaturniveaus liegt, bei der die Reaktion durch den eingeleiteten Initiatorzerfall startet. Dadurch wird die Verfahrenslänge des als Polymerisationsreaktor dienenden Planetwalzenextruders in optimaler Weise ausgenutzt. Als Mischeinheit (5) eignen sich beispielsweise Statische Mischer, Mikromischer oder auch kontinuierlich arbeitende dynamische Mischer mit kleinen Volumina.

Zu hohe Startkonzentrationen an Initiatoren sind zu vermeiden, da dies zu hohen Reaktionsgeschwindigkeiten mit starker Exothermie führt. Die Folge kann eine ungleichmäßige Wärmeabfuhr sein, die oftmals mit einer verstärkten Neigung zu unerwünschter Gelbildung einhergeht. Aus diesem Grunde wird nur ein Teil des für einen hohen Umsatz notwendigen Initiators über die erste Einfüllöffnung (11a) des Planetwalzenextruders zugegeben, sondern es erfolgt eine sogenannte Nachdosierung von Initiator während der laufenden Polymerisation über weitere, stromab befindliche Öffnungen (11b und 11c) im Planetwalzenextruder. Vorzugsweise werden an dieser Stelle flüssige Initiatoren oder Mischungen hiervon eingesetzt. Aber auch konzentrierte Lösungen der Initiatoren in Monomeren sind denkbar und im Sinne dieser Erfindung. Zudem können den Initiatoren über die Mischer (6 und 8) weitere Zusätze wie beispielsweise den Polymerisationsgrad senkende Substanzen zugegeben werden. Die Mischungen werden dann in die entsprechenden Vorrattanks (7 und 9) gefüllt, aus denen sie dann kontinuierlich in den Polymerisationsreaktor dosiert werden. Die Handhabung und Zuführung erfolgt analog der vorher beschriebenen Weise in den Planetwalzenextruder. Die jeweiligen Einfüllstutzen an den Dosieröffnungen (11b und 11c) sind temperierbar ausgeführt, um deren Erwärmung über die heißen Zylinderwandungen und damit einen vorzeitigen Zerfall der Polymerisationsinitiatoren zu verhindern.

Zum Absenken der auf dem Geleffekt basierenden hohen Reaktionsgeschwindigkeit und der Vermeidung der damit häufig verbundenen unerwünschten Gelbildung im Polymer ist es gemäß der vorliegenden Erfindung vorteilhaft, während des Polymerisationsprozesses Anteile an Substanzen zuzugeben, die die Viskosität der Polymermischung absenken. Dies können Plastifizierungsmittel oder auch Harze oder Weichharze oder auch Löse-

mittel sein, die in einem Vorratstank (10) vorgehalten werden. Dabei sollte deren Anteil nur so groß sein, dass sie den Polymerisationsfortschritt nicht wesentlich eindämmen. Die Zugabe dieser viskositätssenkenden Stoffe erfolgt vorzugsweise nach Polymerisationsstart über separate Dosieröffnungen (12b und 12c) im Planetwalzenextruder.

5 Besonders für schnell reagierende Mischungen mit hohen Exothermien kann aber auch die Zugabe von kleinen Anteilen zum Reaktionsstart (12a) vorteilhaft sein. Aufgrund der Bauform von Planetwalzenextrudern müssen bei Verwendung von Festharzen diese vor ihrer Dosierung aufgeschmolzen und in schmelzeflüssiger Form dem Planetwalzenextruder zudosiert werden. Eine Temperierung des Vorratstanks (10) sowie sämtlicher produktführender Bauteile ist dann erforderlich.

10

Das Vinylpolymer beziehungsweise das Vinylprepolymer verlässt den als Polymerisationsreaktor dienenden Planetwalzenextruder über die Austrittsöffnung (13), nach der es entweder gleich einer nachfolgenden Beschichtungseinheit oder zuerst noch einem Veredelungsprozess zugeführt wird. Ein Beispiel hierfür zeigt Figur 3.

15

Figur 3 zeigt das erfindungsgemäße zweistufige Verfahren einer kontinuierlichen, lösemittelfreien Polymerisation in einem Planetwalzenextruder (1) mit nachgeschalteter Entfernung von Restmonomeren sowie Compoundierung zur einer druckempfindlichen Selbsthaftklebmasse, die danach inline einer Beschichtungseinheit zugeführt wird.

20

Dazu wird eine Mischung aus Monomeren (5) und eine konzentrierte monomerische Initiatorlösung (6), die gegebenenfalls Kettenübertragungsagenz enthält, über einen statischen Mischer (7) geführt, darin zu einer homogenen vermischt, vorgewärmt und in die erste Eintrittsöffnung (8a) des erfindungsgemäßen Planetwalzenextruders (1) dosiert, in dem die Reaktion unmittelbar nach Eintritt startet und in der Viskosität schnell ansteigt. Durch Zugabe einer Menge Harzschmelze (11) wird die Viskosität gesenkt, damit die Wärmeabfuhr vergleichmäßig und die Tendenz zur Gelbildung innerhalb des Polymers unterdrückt. Um zu einem möglichst hohen Umsatz zu kommen, werden stromab weitere Initiatoren (9, 10) beziehungsweise Mischungen hiervon über die Extruderöffnungen (8b und 8c) zudosiert.

25

30

Das entstehende Vinylpolymer wird dann über einen Stutzen (12) in einen nachgeschalteten Extruder (2) geführt, wo es unter Einfluss von Wärme und Vakuum (14a-c) und mit

35

Hilfe von sogenannten Schleppmitteln (13a-c) wie Wasser oder Stickstoff von einem Großteil nicht umgesetzter Monomeren befreit wird. Zudem können im zweiten Extruder weitere Stoffe (15) zugegeben und zu einem homogen Vinylpolymer-Compound gemischt werden, wie sie typischerweise zur Herstellung von druckempfindlichen Selbstklebe-

5 massen verwendet werden. Dies können klebrigmachende Harze, Vernetzer oder auch andere modifizierende Einsatzstoffe sein. Als Extruder (2) für diesen Prozess eignen sich sowohl Einwellen-, besonders aber Zweiwellen- oder Mehrwellenextruder.

Die auf diese Weise hergestellten druckempfindlichen Klebmassen werden vorzugsweise

10 mittels nachgeschalteter Schmelzepumpe (3) einer Beschichtungseinheit (4) für bahnförmige Trägermaterialien übergeben. Dies kann jedes Aggregat sein, das für die für die Verarbeitung von Klebstoffen mit diesen Molekulargewichten beziehungsweise Viskositäten geeignet ist. Beispielhaft seien hier Extrusionsdüsen, Walz- oder Kalanderauftrags-

15 werke genannt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation von Vinylmonomeren zu Vinylpolymeren,
5 dadurch gekennzeichnet, dass
die Polymerisation in einem Planetwalzenextruder erfolgt.
2. Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation von Vinylmonomeren zu Vinylpolymeren nach Anspruch 1,
10 dadurch gekennzeichnet, dass
die Vinylpolymeren ein Molekulargewicht M_w von mehr als 400.000 g/mol und/oder
Polydispersitäten (M_w/M_n) von größer 5 aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
15 dadurch gekennzeichnet, dass
die Polymerisation ohne Zugabe von Lösungsmittel erfolgt.
4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
20 die Polymerisation
 - a) in einem hydraulisch gefüllten Planetwalzenextruder erfolgt,
 - b) durch thermisch induzierten Zerfall von radikalbildenden Initiatoren durchgeführt wird,
 - c) in Anwesenheit von 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Vinylmonomeren, eines Lösemittels, erfolgt und/oder
25 d) in Anwesenheit von Harz oder Plastifizierungsmitteln in Anteilen von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt in Anteilen von 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in Anteilen von 0 bis 5 Gew.-% durchgeführt wird.
- 30 5. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die hydraulische Füllung des Planetwalzenextruders mit Reaktionsmischung erfolgt, indem
 - a) die Materialaustrittsöffnung des Planetwalzenextruders höher liegt als die
35 maximale Füllhöhe der Reaktionsmischung innerhalb der Walzenzylinder,

b) sich Zentralspindel und Planetenspindeln entgegen der durch die Schrägverzahnung üblicherweise induzierten Materialförderrichtung drehen, wobei die Förderung des Reaktionsgemisches innerhalb des Planetwalzenextruders dann mittels der bevorzugten Speisepumpe für die Vinylmonomeren erfolgt.

5

6. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der Vinylmonomeren vor Eintritt in den Planetwalzenextruder auf Temperaturen von mehr als 50 °C, vorzugsweise auf Temperaturen über 70 °C und besonders bevorzugt auf Temperaturen von mehr als 85 °C vorgewärmt werden.

10

7. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Initiatoren gekühlt und erst unmittelbar vor Eintritt des Monomerstroms in den Planetwalzenextruder den Vinylmonomeren zugegeben werden.

15

8. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass stromab der Verfahrenslänge des Planetwalzenextruders an mindestens einer weiteren Stelle weitere Initiatoren zugegeben werden.

20

9. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Initiatoren zum Starten der Reaktion Halbwertszeiten von 10 Stunden bei Temperaturen kleiner 120 °C aufweisen und gewählt werden aus der Gruppe der Azo-Initiatoren, der Gruppe der organischen Peroxide oder aus Gemischen von Initiatoren der genannten Gruppen, bevorzugt solche mit einer Vernetzungseffizienz kleiner als 20 %, insbesondere solche mit einer Vernetzungseffizienz kleiner als 10 %.

25

10. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Initiatoren, die stromab der Verfahrenslänge zugegeben werden, Halbwertszeiten von 10 Stunden bei Temperaturen größer 50 °C aufweisen und gewählt werden aus der Gruppe der Azo-Initiatoren, der Gruppe der organischen Peroxide oder aus Gemischen von Initiatoren der genannten Gruppen.

30

35

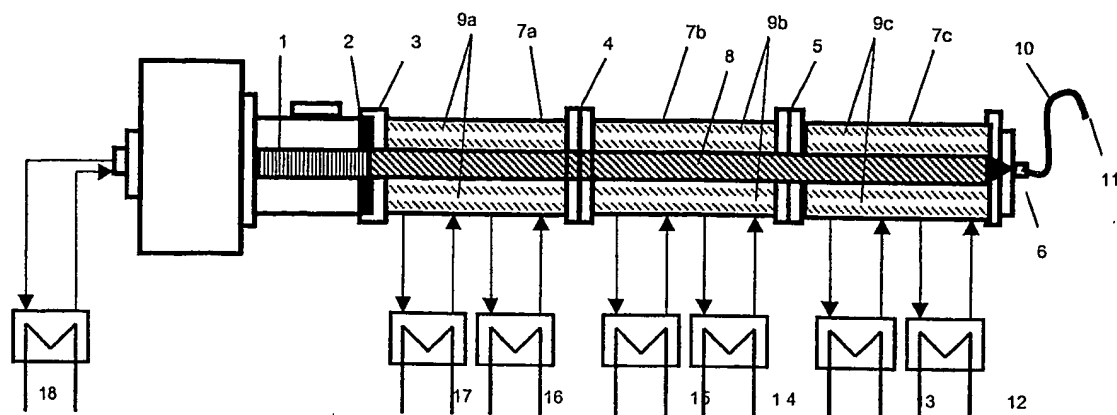
11. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Vinylmonomeren Verbindungen enthalten beziehungsweise der bereits anpolyme-
5 risierten Reaktionsmischung Verbindungen zugesetzt werden, die das Molekular-
gewicht während der Polymerisation mindern, wobei diese bevorzugt gewählt werden
aus der Gruppe der Nitroxylverbindungen, Thiole, TEMPO-Derivate, Thioester, Thio-
carbonate, Alkohole, Ether, halogenierten Kohlenwasserstoffe und besonders bevor-
zugt in Anteilen von 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt
10 0 bis 1 Gew.-% bezüglich der eingesetzten Vinylmonomeren enthalten sind.
12. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
dem Reaktionsgemisch nach Beginn der Polymerisation Flüssigharze, Harzschmel-
15 zen oder Plastifizierungsmittel in Anteilen von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0
bis zu 5 Gew.-% zugegeben werden.
13. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
20 die Vinylmonomeren zu mehr als 30 %, vorzugsweise zu mehr als 45 % zu Vinyl-
polymeren umgesetzt werden.
14. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
25 die Vinylpolymeren von ihren flüchtigen Bestandteilen befreit werden, vorzugsweise
inline.
15. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
30 die Vinylpolymeren vorzugsweise inline mit weiteren Stoffen wie klebrigmachenden
Harzen, Füllstoffen Vernetzer beziehungsweise Vernetzerhilfsmittel versetzt werden
und auf diese Weise Vinylpolymercompounds hergestellt werden, die als druckemp-
findliche Selbsthaftklebemassen Verwendung finden.

16. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Vinylpolymeren in einer nachgeschalteten Verfahrensstufe als Vinyl-Prepolymere
zur Herstellung von druckempfindlichen Selbsthaftklebemassen eingesetzt werden.

5

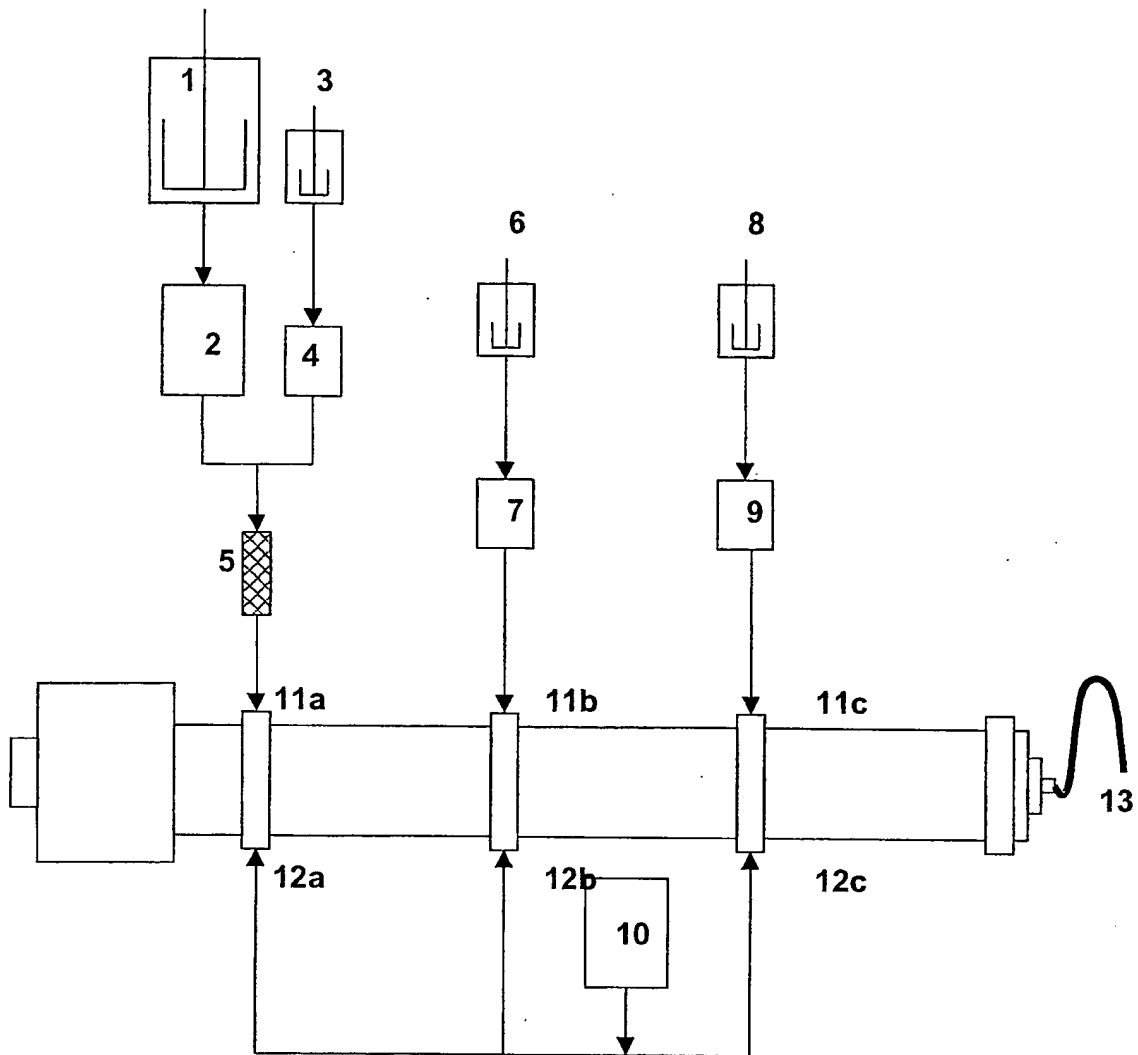
17. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Vinylpolymeren beziehungsweise die Vinylpolymercompounds inline zum Her-
stellprozess auf bahnförmige Trägermaterialien aufgebracht werden.

10

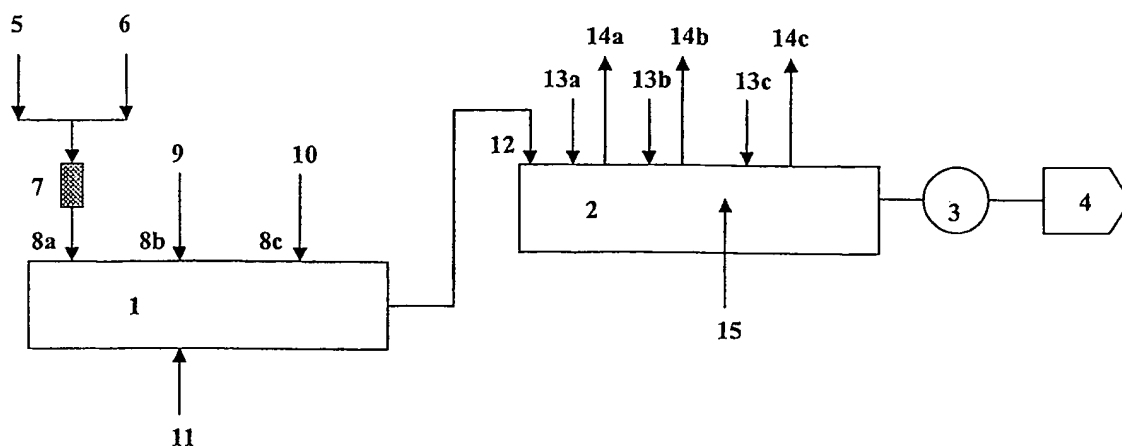


5

Figur 1



Figur 2



5

Figur 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/02 B29C47/42 C09J9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F B29C C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 30 30 541 A (FRITSCH RUDOLF P) 25 February 1982 (1982-02-25) claims 1,2; figure 6	1-17
Y	claims 1,2; figure 6	1,2
Y	US 4 690 989 A (KOLINSKY MILOSLAV ET AL) 1 September 1987 (1987-09-01) claims 1-3	1,2

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 2004

Date of mailing of the international search report

21/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miao, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005339

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3030541	A	25-02-1982	DE 3030541 A1	25-02-1982
			JP 1313296 C	28-04-1986
			JP 57131231 A	14-08-1982
			JP 60033131 B	01-08-1985
			US 4591487 A	27-05-1986
<hr/>				
US 4690989	A	01-09-1987	CS 246370 B1	16-10-1986
			CA 1256644 A1	27-06-1989
			DE 3539701 A1	15-05-1986
			GB 2166748 A ,B	14-05-1986
			NL 8503076 A	02-06-1986
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005339

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F2/02 B29C47/42 C09J9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F B29C C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Belr. Anspruch Nr.
X	DE 30 30 541 A (FRITSCH RUDOLF P) 25. Februar 1982 (1982-02-25) Ansprüche 1,2; Abbildung 6	1-17
Y	Ansprüche 1,2; Abbildung 6 -----	1,2
Y	US 4 690 989 A (KOLINSKY MILOSLAV ET AL) 1. September 1987 (1987-09-01) Ansprüche 1-3 -----	1,2

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Miao, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005339

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3030541	A	25-02-1982	DE	3030541 A1	25-02-1982
			JP	1313296 C	28-04-1986
			JP	57131231 A	14-08-1982
			JP	60033131 B	01-08-1985
			US	4591487 A	27-05-1986
US 4690989	A	01-09-1987	CS	246370 B1	16-10-1986
			CA	1256644 A1	27-06-1989
			DE	3539701 A1	15-05-1986
			GB	2166748 A ,B	14-05-1986
			NL	8503076 A	02-06-1986